

不同贮藏条件下荷花粉脂质氧化与色泽降解动力学模型

王 军¹, 王 栋², 罗庆松¹, 肖红伟¹, 张晓琳¹,
方小明^{3*}, 高振江¹, 韩胜明³

(1. 中国农业大学工学院, 北京, 100083; 2. 陕西科技大学机电工程学院, 西安 710021;
3. 中国农业科学院蜜蜂研究所, 北京 100094)

摘 要: 为了减少干燥后荷花粉贮藏过程中品质的劣变, 该研究选用可真空和避光的包装材料, 分别研究了 30 d 贮藏过程中温度(4、20、30 °C)、光照(避光、非避光)和氧气(真空、常压)对荷花粉黄色度值(b^* 值)、过氧化氢值(peroxide value, POV)和硫代苯巴比妥酸反应底物值(thiobarbituric acid reactive substances, TBArS)变化动力学的影响; 同时, 采用零阶和一阶数学模型对试验数据进行模拟。结果表明: 贮藏温度对荷花粉贮藏过程中品质劣变具有显著影响。在避光真空包装条件下, 温度为 20 和 30 °C 贮藏 30 d, 与 4 °C 贮藏条件相比, 荷花粉黄色度值显著降低($P<0.05$), POV 值和 TBArS 值显著上升($P<0.05$); 贮藏温度为 4 °C, 真空包装贮藏发现, 光照对荷花粉 POV 值的影响不显著($P>0.05$), 但明显加快了脂质氧化的传播速度, 非避光条件下贮藏 30 d, TBArS 值上升了 7.42 mg/kg; 零阶模型可较好的预测荷花粉贮藏过程中脂质 TBArS 值的变化, 一阶模型可较好的预测荷花粉贮藏过程中黄色度和脂质 POV 值的变化规律。研究结果为脱水后荷花粉贮藏过程中品质劣变规律的探索及贮藏条件的选择提供了一定的基础。

关键词: 贮藏; 降解; 动力学; 荷花粉; 色泽参数; 过氧化氢值; 硫代苯巴比妥酸

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.z1.055

中图分类号: TS255.1; TQ028.6 文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2017)-Supp.1-0367-07

王 军, 王 栋, 罗庆松, 肖红伟, 张晓琳, 方小明, 高振江, 韩胜明. 不同贮藏条件下荷花粉脂质氧化与色泽降解动力学模型[J]. 农业工程学报, 2017, 33(增刊 1): 367-373. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.z1.055
<http://www.tcsae.org>

Wang Jun, Wang Dong, Luo Qingsong, Xiao Hongwei, Zhang Xiaolin, Fang Xiaoming, Gao Zhenjing, Han Shengming. Lipid oxidation and color degradation kinetics under different storage conditions of pollen[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2017, 33(Supp.1): 367-373. (in Chinese with English abstract)

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2017.z1.055 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

花粉是植物的雄性繁殖细胞, 产生于雄蕊的花蕊中, 花粉个体很小, 肉眼看不清其形状, 需要在生物显微镜下才能看清其面貌^[1-2]。花粉不仅富含脂类、蛋白质、黄酮类、维生素以及多糖等生物活性成分, 而且具有多方面的医疗保健功能, 如增强人体免疫力、防治前列腺及心脑血管疾病、抗肿瘤、抗辐射、抗衰老、保护肝功能等。因此, 花粉具有完全营养素和微型营养库的美誉^[2-7]。

中国具有丰富的花粉资源, 产量居世界第一位, 据不完全统计, 2013 年中国花粉产量为 6 000 多 t^[1]。然而, 新鲜花粉含有较高的水分(30%~40%), 极易受微生物污染而发生霉变损失。干燥脱水是防止新鲜花粉散团、

霉变、发酵的主要加工方式^[1, 7]。花粉因其丰富的蛋白质和脂质含量, 即便是脱水干燥后, 若贮藏不当, 仍然存在货架期短, 易氧化酸败, 色泽劣变, 品质降低等问题^[8-10]。目前, 关于花粉贮藏的研究报道主要集中在不同贮藏方式及条件对花粉活力与萌发率的影响^[11-16], 关于脱水后不同贮藏方式与条件对花粉品质降解动力学影响的研究不足。

色泽是评价食品及农产品品质优劣的最直观指标, 直接影响消费者对商品的采购欲望^[17-19]。新鲜花粉色泽鲜黄诱人, 通常用黄色度值(b^*)对其进行定量评价。加工与贮藏过程中均可引起花粉色泽的劣变。食品色泽劣变是多种因素共同作用的复杂过程。大量研究表明, 高脂质含量的食品, 脂质的氧化酸败可明显导致产品色泽及风味的劣变^[20-21]。脂质氧化酸败可分为诱发、传播和终止 3 个阶段。物料自身脂肪组成与含量, 外界温度、光照、氧气等因素均对脂质氧化酸败有直接影响^[20, 22]。过氧化氢值(peroxide value, POV)和硫代苯巴比妥酸反应底物值(thiobarbituric acid reactive substances, TBArS)是评价脂质一阶氧化与二阶氧化的主要指标, 其值越高, 产品氧化酸败程度越高^[22]。因此, 该研究以黄色度 b^* 值、POV 值、TBArS 值为评价指标, 进行荷花粉贮藏过程中品质降解动力学研究。

收稿日期: 2016-10-27 修订日期: 2017-02-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(31501548); 国家现代农业(蜜蜂)产业技术体系建设专项(NCYTI-43-KXJ17); 中国农业科学院科技创新工程(CAAS-ASTIP-2015-IAR)

作者简介: 王 军, 男, 甘肃兰州人, 博士生, 主要从事农产品的加工与贮藏研究。北京中国农业大学工学院, 100083。

Email: wangjungsau@126.com.

*通信作者: 方小明, 男(汉), 安徽黄山人, 助理研究员, 博士, 主要从事蜂产品加工技术和装备的研究。北京 中国农业科学院蜜蜂研究所, 100094。Email: 153886891@qq.com.

目前,关于食品贮藏过程中脂质氧化动力学及模型的研究甚多。赵思明等^[23]研究了不同贮藏温度下鱼丸的脂肪氧化,结果发现,贮藏过程中鱼丸的 TBArS 值随着温度的上升显著增加,同时,一阶化学反应模型可以很好的拟合鱼丸贮藏过程中 TBArS 值的变化;任珂等^[24]对青花菜贮藏过程中黄色度 b^* 值进行降解动力学研究,结果发现, b^* 值在贮藏过程中的变化符合 Arrhenius 模型;黄卉等^[25]研究了卵形鲳鲹贮藏过程中脂质氧化及品质降解动力学,结果表明,贮藏过程中卵形鲳鲹 TBArS 值的变化符合一阶反应动力学模型。同时,国内外学者也对诸多农产品与食品进行了贮藏过程中品质降解动力学研究,如绿色蔬菜叶绿素的降解^[26]、冷冻虾贮藏货架期预测模型的建立^[27]以及各种贮藏动力学模型的比较^[27-29]。然而,关于干燥后的荷花粉贮藏过程中色泽降解及脂肪氧化的研究报道尚未见到。

该研究以真空脉动干燥脱水后的荷花粉为试验材料,选择可真空和避光的包装材料,以 30 d 为贮藏期,分别研究贮藏温度(4、20、30 °C)、光照(避光、非避光)和氧气(真空、常压)对荷花粉 b^* 值、POV 值和 TBArS 值的影响;选择零阶和一阶数学模型对试验结果进行动力学模拟,以期干燥后荷花粉贮藏过程中品质劣变的预测提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

荷花粉(含水率为 10.45%±0.96%,脂类质量分数为 7.13%±0.67%,蛋白质 16.25%±1.17%),由中国农业科学院蜜蜂研究所实验室提供,采用真空脉动方式干燥^[1];真空铝箔包装袋(购自河源市华丰塑胶有限公司):尺寸为 7 cm×10 cm,厚度 80~180 μm,水蒸气透过≤0.006 g/(m²·d)(40 °C,90%相对湿度),氧气透过≤0.024 mL/(m²·d·0.1 MPa),复合强度>25 N/15 mm,封边强度>35 N/15 mm,热封温度为(150±10) °C;真空透明包装袋(购自河源市华丰塑胶有限公司):尺寸为 7 cm×10 cm,厚度 80~120 μm,水蒸气透过≤0.012 g/(m²·d)(40 °C,90%相对湿度),氧气透过≤0.048 mL/(m²·d·0.1 MPa),复合强度>C10 N/15 mm,封边强度>30 N/15 mm,热封温度为(150±10) °C;常压包装袋:采用 PE 聚乙烯保鲜袋,尺寸为 7 cm×10 cm,氧气透过率为(18 500±40) cm³/(m²·d·10⁵ Pa),二氧化碳透过率为(134 500±40) cm³/(m²·d·10⁵ Pa),透湿率为(33±40) g/(m²·d)。

1.2 主要仪器与试剂

主要仪器:SMY-2000SF 型色差分析仪(北京盛名扬科技开发有限公司),TU-1810 型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司),SOP 型电子天平(赛多利斯科学仪器(北京)有限公司);

主要试剂:碘化钾(天津市光复科技发展有限公司),三氯甲烷(北京北化精细化学品有限责任公司),硫代巴比妥酸溶液(上海科丰化学试剂有限公司),1,1,3,3-四乙氧基丙烷(tetraethoxypropane,TEP)(上海圻明生物科技有限公司)等。

1.3 试验方法

1.3.1 贮藏试验设计

在真空避光条件下,分别在贮藏温度为 4、20、30 °C 条件下,测定贮藏过程中荷花粉 POV 值、TBArS 值及 b^* 值的变化;在温度为 4 °C 的真空包装条件下,进行光照对荷花粉贮藏过程中色泽及脂质氧化影响的试验,测定其 POV 值、TBArS 值及 b^* 值的变化;在温度为 4 °C 避光包装条件下,进行氧气对荷花粉贮藏过程中色泽及脂肪氧化影响的试验,测定其 POV 值、TBArS 值及 b^* 值的变化,设计结果见表 1。每组试验取样(25±2) g,各 3 组平行试验。根据试验设计结果,分别在贮藏 0、5、10、15、20、25、30 d 进行取样测定。

表 1 荷花粉贮藏试验设计
Table 1 Experiment design of storage conditions of pollen

试验因素 Experimental factors	试验参数 Experimental parameters	包装条件 Package condition
贮藏温度 Temperature/°C	4	真空避光包装 Vacuum and illumination
	20	
	30	
光照 Illumination	避光 Without illumination	4 °C 真空包装
	非避光 With illumination	Vacuum and temperature of 4 °C
氧气 Oxygen	真空 Vacuum	4 °C 避光包装 Without illumination and temperature of 4 °C
	常压 Normal pressure	

1.3.2 黄色度 b^* 值的测定

黄色度采用 SMY-2000SF 型色差仪测定。测定前,分别用白板和黑板对仪器进行校正。样品置于测样皿内平铺,高度均匀一致。

1.3.3 过氧化氢值(POV)的测定

参照 Almeida 等^[20]方法并作一定修改,具体步骤为:称取 2.00 g 混匀的试样,置于 250 mL 碘瓶中,加入 20 mL 三氯甲烷,紧密塞好瓶盖,充分震荡,直至呈乳白色液体状,然后加入 30 mL 冰醋酸,继续震荡,持续震荡 3 min,然后加入 1.00 mL 饱和碘化钾溶液,盖上塞子使其反应,时间至少为 2 min,严格控制反应时间,在此期间至少震荡 3 次(震荡时出现黄色油状液体即可),然后立即加入 30 mL 蒸馏水,摇匀,加 1 mL 淀粉指示液,立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液(0.002 0 mol/L)滴定,至蓝色消失为终点,取相同量三氯甲烷-冰乙酸溶液、碘化钾溶液、水,按同一方法,做空白试验。结果计算方法如公式(1),其中 P 值即为 POV 值(g/100g)。

$$P = \frac{(V - V_0) \cdot c \cdot 0.1269}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中 V 表示用于测定的硫代硫酸钠溶液的体积, mL; V_0 表示用于空白的硫代硫酸钠溶液的体积, mL; c 表示硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L; m 表示试样的质量, g; 0.126 9 是与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定液相当的碘的质量, g。

1.3.4 硫代巴比妥酸反应底物值(TBArS)的测定

标准曲线的制备:分别取 1,1,3,3-四乙氧基丙烷(TEP)应用液(相当于 10 μg/mL 的 TBA) 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL,置于 25 mL 闭塞管内,加水至总体积

5 mL, 加入 5 mL TBA 溶液, 与样品做同样处理, 最后比色, 以 OD 值为横坐标, 以 TEP 溶液浓度为纵坐标做曲线, 标准曲线为 $y=0.7402x+0.042$ ($R^2=0.9995$)。TBARS (mg/kg) 是从标准曲线中查得的 TBA 毫克数。

测定方法参考王军等^[30], 准确称取荷花粉样品 2.00 g, 置于 250 mL 具塞三角瓶内, 加入 10 mL 质量分数 7.5% 的三氯乙酸溶液(含质量分数 0.1% EDTA), 振摇 30 min, 用双层滤纸过滤, 重复用双层滤纸过滤一次, 准确移取上述滤液 5 mL 置于 25 mL 比色管内, 加入 5 mL TBA 溶液 (0.02 mol/L), 混匀, 加塞, 置于 90 °C 水浴锅内, 保温 40 min, 取出后冷却 1 h, 移入小试管内离心 5 min (1 600 r/min), 上清液倒入 25 mL 比色管内, 加入 5 mL 氯仿, 摇匀, 静置, 分层, 吸出上清液分别在 532 nm 和 600 nm 波长处比色 (同时做空白试验), 记录吸光值, 得出 TBARS 值。

1.3.5 动力学模型建立

大量研究表明, 零阶模型和一阶模型可以较好的描述食品在加工及贮藏过程中品质的降解^[26, 31-32]。因此, 分别选择零阶模型 (式 (2)) 和一阶模型 (式 (3)) 对不同包装方式及贮藏条件下荷花粉 b^* 值、POV 值及 TBARS 值进行动力学模型的拟合。

$$\text{零阶模型: } C_t = C_0 + k_0 t \quad (2)$$

$$\text{一阶模型: } C_t = C_0 \exp(-k_1 t) \quad (3)$$

式中 C_t 和 C_0 分别为花粉贮藏时间为 t 和初始时的 b^* 值、POV 值及 TBARS 值; k_0 和 k_1 分别为零阶模型和一阶动力学模型常数; t 为贮藏时间, d。

1.4 数据分析

所有数据均为 3 组平行试验所得数据的平均值, 采用 SPSS17.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) 软件进行方差分析。贮藏过程中黄色度 b^* 、POV 和 TBARS 值模型拟合与分析均采用 Matlab 7.0 (MathWorks, USA) 软件。

2 结果与分析

2.1 不同包装方式与贮藏条件对荷花粉黄色度的影响

图 1 为不同包装方式和贮藏条件对荷花粉黄色度值 b^* 值的影响。新鲜荷花粉呈鲜亮的黄色, 用 b^* 值进行表征。由图 1a~1c 可以看出, 贮藏温度、光照和氧气对荷花粉黄色度均有一定的影响, 随着贮藏时间的延长 b^* 值呈逐渐下降趋势。由图 1a 可知, 贮藏温度对荷花粉 b^* 值有显著影响 ($P<0.05$), 温度越高, 黄色度值下降越明显。较高的温度可以加速荷花粉脂质氧化, 进而影响其色泽劣变, 这与王军等^[30]在曲拉脂肪氧化过程中褐变指数增加的结论是一致的。同时, 大量研究表明, 物质的发色基团与温度关系密切, 低温更有利于发色基团结构的保护, 使产品呈现原有的良好色泽^[33-34]。因此, 通过控制贮藏温度延缓荷花粉色泽品质的降解具有重要意义; 由图 1a 可知, 在 4 °C 真空避光包装条件下, 荷花粉 b^* 值随着贮藏时间的延长仍然呈一定的下降变化。该现象的产生可能与贮藏前花粉已发生部分氧化相关。贮藏前花粉在干燥脱水处理过程中, 受温度影响, 脂类物质已经发生了一定的氧化, 使贮藏初期的原料本身具有一定的氧化;

同时由于花粉属于颗粒状物料, 在真空包装过程中, 花粉颗粒之间存在一定的氧气, 花粉脂类二阶氧化 (氧化传播阶段) 极易发生。因此, 即使在较低温度下 (4 °C) 贮藏, 花粉仍然会发生一定的脂质氧化酸败, 进而影响其色泽品质的劣变。

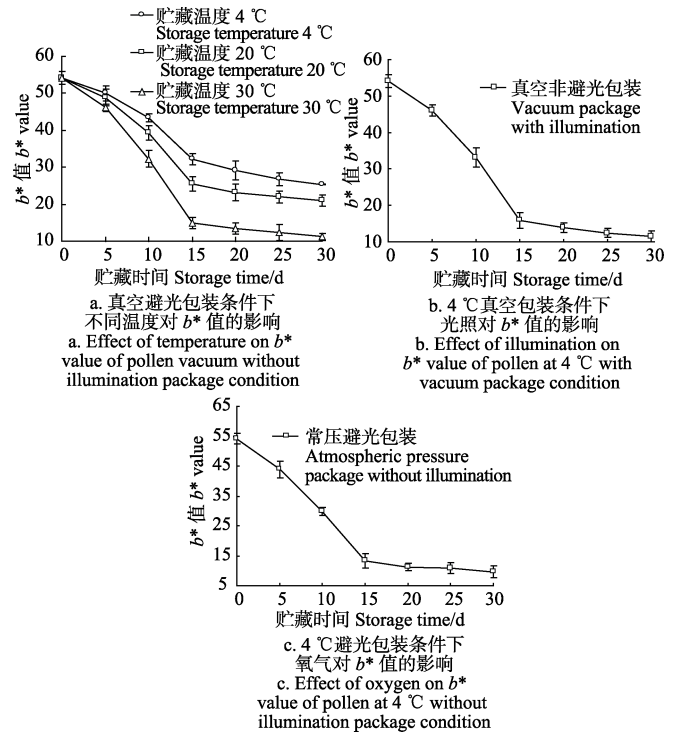


图 1 不同包装方式与贮藏条件对荷花粉黄色度 b^* 值的影响

Fig 1 Effect of package methods and storage conditions on b^* value of pollen during storage

由图 1b 和 c 可以看出, 光照与氧气均可加速荷花粉黄色度的降低, 与大部分物质降解规律一致, 在贮藏前期 b^* 值下降速度较快, 贮藏 15 d 后其作用相对减缓。Giannakourou 等^[26]研究了绿叶蔬菜冷藏过程中抗坏血酸的降解规律, 结果发现在贮藏过程中抗坏血酸降解呈先快后慢的变化规律, 这与本文花粉黄色度变化类似。

2.2 不同包装方式与贮藏条件对荷花粉过氧化氢值 (POV) 的影响

图 2 为不同包装方式和贮藏条件对荷花粉 POV 值的影响。过氧化氢值 (POV) 是脂质氧化起始阶段的重要评价指标, 其值越大, 脂质氧化程度越高。由图 2a 可以看出, 贮藏温度对荷花粉起始阶段氧化影响显著 ($P<0.05$), 4 °C 真空避光包装贮藏条件下, POV 值无明显变化, 20 与 30 °C 条件下, POV 值基本呈现直线上升趋势。脂质初始阶段氧化属于引发阶段, 氧气和温度都是其不可或缺的诱发因子, 然而, 这与该研究真空包装的结果相反, 造成这种现象的原因可能是包装后荷花粉颗粒之间本身存在一定的氧气, 同时与包装材料透气性高有关。由图 2b 可以看出, 光照对荷花粉脂质初始阶段氧化影响不显著 ($P>0.05$)。由图 2c 可知, 在贮藏前期 (>20 d), 氧气对荷花粉 POV 值的变化影响较小, 之后明显增大。

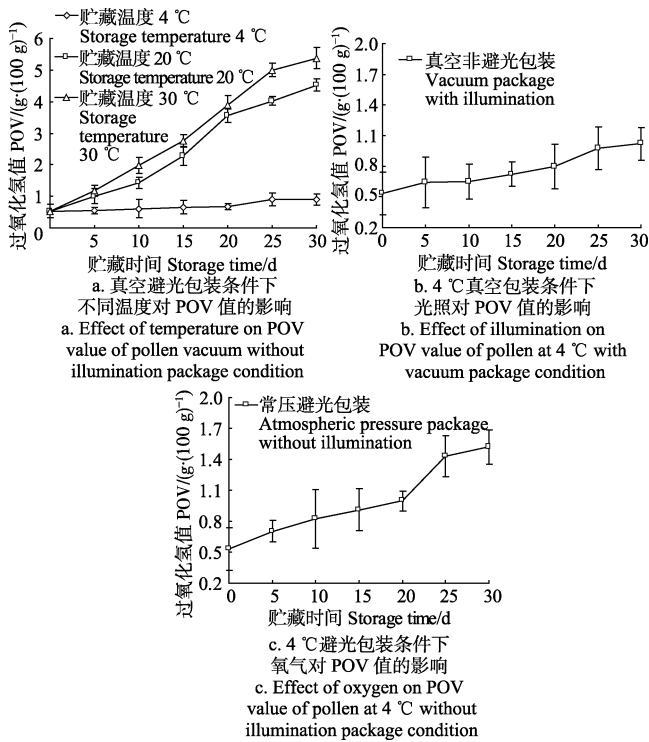


图2 不同包装方式与贮藏条件对荷花粉 POV 值的影响
Fig 2 Effect of package methods and storage conditions on POV value of pollen during storage

2.3 不同包装方式与贮藏条件对荷花粉硫代苯巴比妥酸反应底物值 (TBArS) 的影响

图3为不同包装方式和贮藏条件对荷花粉TBArS值的影响。硫代苯巴比妥酸反应底物值(TBArS)是评价脂质传播阶段氧化程度的重要指标,其值越高,脂质氧化酸败程度越高。由图3可知,贮藏过程中荷花粉TBArS均呈上升趋势,且贮藏温度和光照对TBArS具有显著影响($P < 0.05$)。与温度和光照相比,氧气对TBArS影响较小。由图3a可知,温度为4、20、30 °C条件下,贮藏30 d后,与贮藏初始值相比荷花粉TBArS值分别上升了3.36、5.80和6.43 mg/kg。由图3b可知,在有光照的贮藏条件下,与贮藏初始值相比贮藏后花粉TBArS值上升了7.42 mg/kg。光是脂肪氧化变质的主要原因之一,暴露在强光照条件下会导致脂类的氧化反应,其反应速度是自动氧化的千倍,会明显加快脂肪氧化酸败^[35]。霍晓娜等^[35]

研究发现,光照度高于750 lx时,脂肪样品TBArS值显著升高,并且光照度越高,脂肪氧化传播反应速率越快。因此,在花粉贮藏过程中有效控制光照度可降低其脂类氧化酸败,延长其货架期。

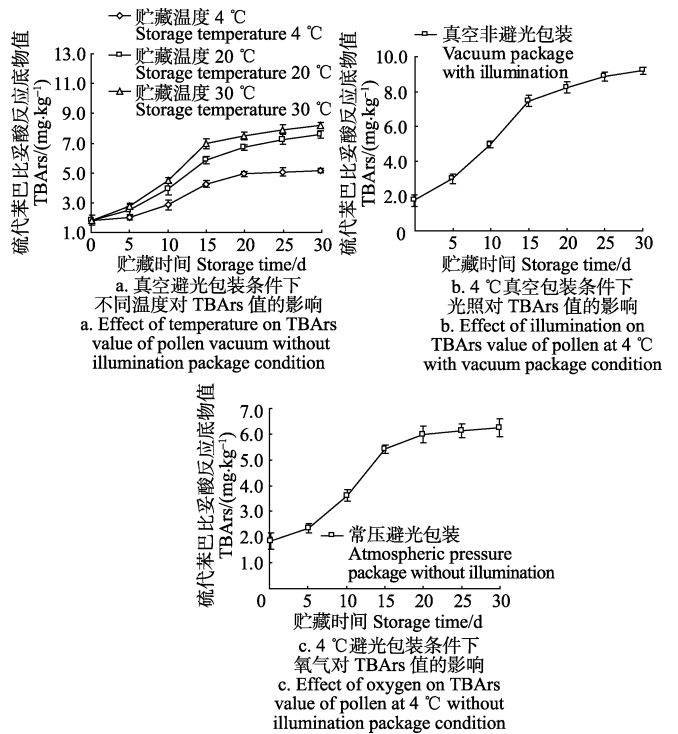


图3 不同包装方式与贮藏条件对荷花粉 TBArS 值的影响
Fig 3 Effect of package methods and storage conditions on TBArS value of pollen during storage

2.4 不同包装方式与贮藏条件下荷花粉品质劣变动力学模型建立与验证

表2为荷花粉在不同包装方式与贮藏条件下零阶与一阶动力学模型结果,可以看出,零阶动力学模型较好的描述TBArS变化($R^2 > 0.9000$),一阶模型较好的描述 b^* 值和POV值的变化($R^2 > 0.9100$)。其中,零阶模型较好的预测荷花粉在20 °C($R^2 = 0.9767$)、30 °C($R^2 = 0.9895$)贮藏条件下POV值和20 °C($R^2 = 0.9506$)贮藏条件下TBArS值的变化趋势;一阶模型较好的预测荷花粉在4 °C($R^2 = 0.9538$)贮藏条件下 b^* 值、真空非避光($R^2 = 0.9654$)和常压避光($R^2 = 0.9612$)包装方式下的POV值变化。

表2 不同包装方式与贮藏条件下荷花粉品质劣变动力学模型
Table 2 Quality degradation kinetics model of pollen during storage under different package methods

指标 Index	贮藏条件 Storage condition	零阶模型 Zero-order			一阶模型 First-order		
		模型常数 k_0	均方根误差 RMSE	决定系数 R^2	模型常数 k_1	均方根误差 RMSE	决定系数 R^2
b^* 值 b^* value	4 °C 真空避光 4 °C vacuum packaging without illumination	-1.0502	2.8060	0.9334	0.0291	2.1034	0.9626
	20 °C 真空避光 20 °C vacuum packaging without illumination	-1.2133	4.3245	0.8863	0.0385	3.0384	0.9441
	30 °C 真空避光 30 °C vacuum packaging without illumination	-1.5399	6.1403	0.8622	0.0642	3.7007	0.9500
	4 °C 真空非避光 4 °C vacuum packaging with illumination	-1.5332	5.8630	0.8718	0.0627	3.5270	0.9536
	4 °C 常压避光 4 °C normal pressure packaging without illumination	-1.5667	6.4855	0.8520	0.0712	3.4473	0.9582
POV 值 POV value	4 °C 真空避光 4 °C vacuum packaging without illumination	0.0101	0.0461	0.8921	-0.0198	0.0404	0.9174
	20 °C 真空避光 20 °C vacuum packaging without illumination	0.1438	0.2220	0.9767	-0.0536	0.3823	0.9344
	30 °C 真空避光 30 °C vacuum packaging without illumination	0.1722	0.1771	0.9895	-0.0517	0.4282	0.9423
	4 °C 真空非避光 4 °C vacuum packaging with illumination	0.0092	0.0374	0.9499	-0.0217	0.0311	0.9654
	4 °C 常压避光 4 °C normal pressure packaging without illumination	0.0332	0.0825	0.9406	-0.0340	0.0666	0.9612
TBArS 值 TBArS value	4 °C 真空避光 4 °C vacuum packaging without illumination	0.1306	0.3937	0.9167	-0.0322	0.5282	0.8522
	20 °C 真空避光 20 °C vacuum packaging without illumination	0.2126	0.4846	0.9506	-0.0398	0.7824	0.8744
	30 °C 真空避光 30 °C vacuum packaging without illumination	0.2334	0.7123	0.9148	-0.0413	1.0374	0.8235
	4 °C 真空非避光 4 °C vacuum packaging with illumination	0.2657	0.7158	0.9323	-0.0399	1.1143	0.8404
	4 °C 常压避光 4 °C normal pressure packaging without illumination	0.1666	0.5474	0.9026	-0.0301	0.7512	0.8200

随机选取一组贮藏时间为 5、10、30 d 的平行试验数据，分别与优化模型所得预测值进行比较，计算其相对误差范围值，结果如表 3 所示。可以看出，30 °C 真空避光包装条件下贮藏 30 d 黄色度值预测误差较大

(14.44%)，其他优化模型对试验预测结果与实测数据之间相对误差较小，说明所建立模型可以较好的反映荷花粉贮藏过程中品质的变化，可预测荷花粉贮藏过程中色泽与脂质氧化程度。

表 3 不同包装方式与贮藏条件下荷花粉品质劣变动力学模型验证

Table 3 Verification of quality degradation kinetics model of pollen during storage under different package methods

指标 Index	贮藏条件 Storage condition	优化模型 Optimal model	贮藏 5 d (预测) Storage for 5 d (predicted)	贮藏 5 d (试验) Storage for 5 d (experimental)	贮藏 10 d (预测) Storage for 10 d (predicted)	贮藏 10 d (试验) Storage for 10 d (experimental)	贮藏 30 d (预测) Storage for 30 d (predicted)	贮藏 30 d (试验) Storage for 30 d (experimental)	3 组试验相对误差范围 Range of 3 experiments of relative error/%
b*值 b* value	4 °C 真空避光 4 °C vacuum packaging without illumination	$C_t=55.30\exp(-0.02906t)$	47.82	50.13	41.35	42.16	23.12	25.18	1.95~8.95
	20 °C 真空避光 20 °C vacuum packaging without illumination	$C_t=55.27\exp(-0.03085t)$	45.58	43.28	37.59	38.13	17.39	18.21	1.44~4.72
	30 °C 真空避光 30 °C vacuum packaging without illumination	$C_t=56.63\exp(-0.0642t)$	41.07	39.12	29.79	28.31	8.24	9.43	4.74~14.44
	4 °C 真空非避光 4 °C vacuum packaging with illumination	$C_t=56.57\exp(-0.0627t)$	41.36	40.06	30.23	28.85	8.63	8.01	3.14~7.18
	4 °C 常压避光 4 °C normal pressure packaging without illumination	$C_t=56.23\exp(-0.0712t)$	39.38	36.27	27.58	28.32	6.63	6.44	2.68~7.89
	POV 值 POV value/ (g·(100g) ⁻¹)	4 °C 真空避光 4 °C vacuum packaging without illumination	$C_t=0.50\exp(0.0198t)$	0.55	0.51	0.61	0.65	0.91	0.87
20 °C 真空避光 20 °C vacuum packaging without illumination		$C_t=0.3218+0.1438t$	1.04	1.02	1.76	1.73	4.68	4.75	1.50~1.92
30 °C 真空避光 30 °C vacuum packaging without illumination		$C_t=0.3768+0.1722t$	1.24	1.21	2.10	2.20	5.54	5.45	1.62~4.76
4 °C 真空非避光 4 °C vacuum packaging with illumination		$C_t=0.54\exp(0.0217t)$	0.60	0.63	0.67	0.68	1.03	1.10	1.49~6.80
4 °C 常压避光 4 °C normal pressure packaging without illumination		$C_t=0.56\exp(0.0340t)$	0.66	0.65	0.79	0.85	1.55	1.53	1.54~7.59
TBArS 值 TBArS value/ (mg·kg ⁻¹)		4 °C 真空避光 4 °C vacuum packaging without illumination	$C_t=1.7971+0.1306t$	2.45	2.48	3.10	3.31	5.71	5.75
	20 °C 真空避光 20 °C vacuum packaging without illumination	$C_t=1.9386+0.2126t$	3.00	3.03	4.06	4.11	8.32	8.60	1.00~3.37
	30 °C 真空避光 30 °C vacuum packaging without illumination	$C_t=2.1986+0.2334t$	3.37	3.51	4.53	4.58	9.20	9.31	1.10~4.15
	4 °C 真空非避光 4 °C vacuum packaging with illumination	$C_t=2.2871+0.2657t$	3.62	3.81	4.94	5.01	10.26	9.47	1.42~7.70
	4 °C 常压避光 4 °C normal pressure packaging without illumination	$C_t=2.0175+0.1666t$	2.85	2.61	3.68	3.44	7.02	7.18	2.28~8.42

3 结论

1) 贮藏温度对荷花粉色泽及过氧化氢值具有显著影响($P < 0.05$), 光照可明显加速荷花粉贮藏过程中脂质氧化传播反应速率, 在荷花粉贮藏过程中严格控制其贮藏温度以及后期避光包装可减少荷花粉贮藏品质降解, 延长货架期;

2) 零阶模型可较好的预测荷花粉贮藏过程中脂质硫代苯巴比妥酸反应底物值的变化($R^2 > 0.90$), 一阶模型可以较好的预测黄色度和脂质过氧化氢值的变化规律($R^2 > 0.94$)。

[参 考 文 献]

- [1] 方小明, 张晓琳, 王军, 等. 荷花粉真空脉动干燥特性和干燥品质[J]. 农业工程学报, 2016, 32(10): 287—295.
Fan Xiaoming, Zhang Xiaolin, Wang Jun, et al. Vacuum pulsed drying characteristics and quality of lotus pollen[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(10): 287—295 (in Chinese with English abstract)
- [2] 方小明, 田文礼, 张晓琳, 等. 荷花粉多糖显著减轻氟尿嘧啶所致小鼠肠道粘膜屏障损伤[J]. 食品科学, 2016, 37(15): 209—214.
Fang Xiaoming, Tian Wenli, Zhang Xiaolin, et al. Lotus bee pollen polysaccharides significantly relieve intestinal mucosal barrier damage in mice caused by Fluorouracil[J]. Journal of Food Science, 2016, 37(15): 209—214 (in Chinese with English abstract)
- [3] de Arruda V A S, Pereira A A S, de Freitas A S, et al. Dried bee pollen: B complex vitamins, physicochemical and botanical composition[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2013, 29(2): 100—105.
- [4] Almeida-Muradian LB, Pamplona LC, Coimbra S, et al. Chemical composition and botanical evaluation of dried bee pollen pellets[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2005, 18(1): 105—111.
- [5] Mizrahi A, Lensky Y. (Eds.). Bee Products: Properties, Applications and Apitherapy[M]. Plenum Press, New York/London, 1997.
- [6] Campos MGR, Bogdanov S, Almeida-Muradian LB, et al. Pollen composition and standardisation of analytical methods [J]. Journal of Apicultural Research, 2008, 47(2): 156—163.
- [7] 李英华, 吕秀阳, 胡福良, 等. 花粉中化学成分的研究现状及发展趋势[J]. 中国现代应用药学, 2006, 23(7): 613—615.
Li Yinghua, Lv Xiuyang, Hu Fuliang et al. Trend and status quo of research on pollen components[J]. Chinese Journal of Modern Applied Pharmacy, 2006, 23(7): 613—615. (in Chinese with English abstract)
- [8] William FC, Edwards LV, John J S. Drying of pollen with peldri II (proprietary fluorocarbon) for scanning electron microscopy[J]. Review of Palaeobotany and Palynology, 1990, 63(1/2): 29—34.
- [9] 潘建国, 郑尧隆, 段怡, 等. 莲花蜂花粉中脂肪酸的 GC-MS 分析[J]. 中国养蜂, 2004, 55(5): 8—9.
Pan Jianguo, Zheng Yaolong, Duan Yi, et al. Analysis of the fatty acids in Lotus pollen by GC-MS[J]. Apiculture of China, 2004, 55(5): 8—9. (in Chinese with English abstract)
- [10] 涂文利, 耿越, 张静静, 等. 八种花粉中脂肪酸组分分析[J]. 营养学报, 2005, 27(4): 351—352.
Tu Wenli, Geng Yue, Zhang Jingjing, et al. Analysis of fatty acid composition of eight kinds of pollen[J]. Acta Nutrimenta Sinica, 2005, 27(4): 351—352. (in Chinese with English abstract)
- [11] 秦萌. 紫薇花粉活力、贮藏方法及辐射剂量对种子萌发影响的研究[D]. 郑州: 河南农业大学, 2013.
Qin Meng. Studies on pollen viability, storage method and effect of radioactive breeding on seeds germination of *Lagerstroemia indica*[D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [12] 安勇, 张彦妮, 钱灿. 贮藏温度及时间对百合花粉萌发率的影响[J]. 东北林业大学学报, 2011, 39(1): 44—45.
An Yong, Zhang Yanni, Qian Can. Effects of storage temperature and time on germination rate of Lily pollen [J]. Journal of Northeast Forestry University, 2011, 39(1): 44—45. (in Chinese with English abstract)
- [13] 温婵, 罗海伟, 彭富海, 等. 适宜水稻花粉萌发的液体培养基的优化[J]. 中国农学通报, 2010, 26(2): 68—70.
Wen Chan, Luo Haiwei, Peng Fuhai, et al. Screening for ingredients of a liquid culture medium for rice pollen germination test[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2010, 26(2): 68—70. (in Chinese with English abstract)
- [14] 闫立英, 冯志红, 张慎好, 等. 番茄花粉生活力研究[J]. 种子, 2006, 24(6): 23—26.
Yan Liying, Feng Zhihong, Zhang Shenhao, et al. Studies on the pollen viability of tomato[J]. Seed, 2006, 24(6): 23—26. (in Chinese with English abstract)
- [15] 刘自刚. 不同脱水处理对桔梗花粉离体萌发及贮藏性能的影响[J]. 植物遗传资源报, 2011, 12(4): 651—656.
Liu Zigang. Effect of dehydration on pollen germination in *Vitro* and storage character of *Platycodon Grandiflorum* [J]. Journal of Plant Genetic Resources, 2011, 12(4): 651—656. (in Chinese with English abstract)
- [16] 翟学杰. 榛子花粉贮藏和亲和性研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2009.
Zhai Xuejie. Studies on pollen storage and compatibility of *Corylus L.*[D]. Changsha: Central South University of Forestry and Technology, 2009. (in Chinese with English abstract)
- [17] Xiao HW, Law CL, Sun DW, et al. Color change kinetics of American ginseng (*Panax quinquefolium*) slices during air impingement drying[J]. Drying Technology, 2014, 32(4): 418—427.
- [18] Ju HY, El-Mashad H, Fang XM, et al. Drying characteristics and modeling of yam slices under different relative humidity conditions[J]. Drying Technology, 2016, 34 (3): 296—306.
- [19] Gao Zhenjiang, Lin Hai, Xiao Hongwei. Air-impingement de-shelling of chestnuts (*C.mollissima*): process parameter optimization[J]. International Journal of Food Engineering, 2008, 4(2): 1—15.
- [20] Almeida PL, de Lima SN, Costa LL, et al. Effect of jabuticaba peel extract on lipid oxidation, microbial stability and sensory properties of Bologna-type sausages during refrigerated storage[J]. Meat Science, 2015, 110(2), 9—14.
- [21] Haghshenas M, Hosseini H, Nayebzadeh K, et al. Effect of beta glucan and carboxymethyl cellulose on lipid oxidation and fatty acid composition of pre-cooked shrimp nugget during storage[J]. LWT-Food Science and Technology, 2015, 62(2): 1192—1197.
- [22] 王军, 李永鹏, 刘玲, 等. 低温贮藏条件下氧化状态对牦牛肝中挥发性化合物的影响[J]. 食品工业科技, 2013, 34(22): 294—298.
Wang Jun, Li Yongpeng, Liu Lin, et al. Effect of oxidation state on volatile compounds in yak beef liver storage at low temperature[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(22): 294—298. (in Chinese with English abstract)
- [23] 赵思明, 李红霞, 熊善柏, 等. 鱼丸贮藏过程中品质变化动力学模型研究[J]. 食品科学, 2002, 23(08): 80—82.
Zhao Siming, Li Hongxia, Xiong Shanbo, et al. Research of fish ball quality degradation kinetics during storage[J]. Food Science, 2002, 23(08): 80—82. (in Chinese with English abstract)
- [24] 任珂, 屠康, 潘磊庆, 等. 青花菜贮藏期间颜色变化动力学模型的建立[J]. 农业工程学报, 2005, 21(8): 146—150.
Ren Ke, Tu Kang, Pan Leiqing, et al. Modeling of the kinetics of color change of broccoli during storage[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2005, 21(8): 146—150. (in Chinese with English abstract)

- [25] 黄卉, 李来好, 杨贤庆, 等. 卵形鲳鲹贮藏过程中品质变化动力学模型[J]. 食品科学, 2010, 31(20): 490—493.
Huang Hui, Li Laihao, Yang Xianqing, et al. Kinetic model of quality change for *Trachinotus ovatus* during storage[J]. Food Science, 2010, 31(20): 490—493. (in Chinese with English abstract)
- [26] Giannakourou MC, Taoukis PS. Kinetic modelling of vitamin C loss in frozen green vegetables under variable storage conditions[J]. Food Chemistry, 2003, 83(1): 33—41.
- [27] Tsironi T, Dermesonlouoglou E, Giannakourou M, et al. Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions[J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42(2): 664—671.
- [28] Corradini MG, Peleg M. Shelf-life estimation from accelerated storage data[J]. Trends in Food Science & Technology, 2007, 18(1): 37—47.
- [29] Zheng H, Lu H. Use of kinetic, Weibull and PLSR models to predict the retention of ascorbic acid, total phenols and antioxidant activity during storage of pasteurized pineapple juice[J]. LWT-Food Science and Technology, 2011, 44(5): 1273—1281.
- [30] 王军, 王琳琳, 韩玲, 等. 曲拉热风干燥工艺参数筛选及色泽参数优化[J]. 农业工程学报, 2014, 30(16): 296—304.
Wang Jun, Wang Linlin, Han Ling, et al. Parameters screening of Qula hot-air drying and evaluation of color quality[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(16): 296—304. (in Chinese with English abstract)
- [31] Lin Yawen, Liu Yanhong, Wang Lu, et al. Vitamin C degradation and polyphenol oxidase inactivation of lotus root under boiling water blanching and steam blanching[J]. International Agricultural Engineering Journal, 2016, 25(4): 76—86.
- [32] Bai Junwen, Gao Zhenjiang, Xiao Hongwei, et al. Polyphenol oxidase inactivation and vitamin C degradation kinetics of Fuji apple quarters by high humidity air impingement blanching[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2013, 48(6): 1135—1141.
- [33] Florio Almeida J, dos Reis AS, Heldt L FS, et al. Lyophilized bee pollen extract: A natural antioxidant source to prevent lipid oxidation in refrigerated sausages[J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 76(5): 299—305.
- [34] Reis AS, Diedrich C, de Moura C, et al. Physico-chemical characteristics of microencapsulated propolis co-product extract and its effect on storage stability of burger meat during storage at-15 °C [J]. LWT-Food Science and Technology, 2017, 76(5): 306—313.
- [35] 霍晓娜, 李兴民, 刘毅, 等. 光源和光照度对猪肉脂肪氧化程度和色泽变化的影响[J]. 中国农业大学学报, 2006, 11(4): 47—50.
Huo Xiaona, Li Xingmin, Liu Yi, et al. Influence of light sources and intensity on lipid oxidation and color changes in pork[J]. Journal of China Agricultural University. 2006, 11(4): 47—50. (in Chinese with English abstract)

Lipid oxidation and color degradation kinetics under different storage conditions of pollen

Wang Jun¹, Wang Dong², Luo Qingsong¹, Xiao Hongwei¹, Zhang Xiaolin¹,
Fang Xaioming^{3*}, Gao Zhenjiang¹, Han Shengming³

(1. College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China;

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China;

3. Institute of Apicultural Research, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100094, China)

Abstract: Pollen is the male reproductive material of plants and rich in various nutrient and functional substances, including protein, lipid of pollen, polysaccharide, vitamins and mineral, which are benefit for human health. Because of its relatively high moisture content, and its sensitive to microbial spoilage and fermentation, fresh pollen has very short shelf-life. Drying is the most frequently used method for pollen preservation as it can prevent the growth and reproduction of microorganisms and minimize many of the moisture-mediated degradation reactions to enhance shelf-life. However, due to high lipid content of pollen, their oxidation and rancidity arise serious quality problems during unsuitable storage, such as undesirable color, odour, flavor, etc. Therefore, a quantitative investigation of the change kinetics of pollen quality during storage is critical for selecting proper package method and storage conditions. As one of the most important organoleptic evaluation indicators of most foods and agricultural products, unsuitable color changes affect the market value and sale quantity significantly. Yellowness value, as the trait color of pollen, was selected as one of the quality attributes in current research. Lipid oxidation is closely related to quality degradation and flavor of food. The peroxide value (POV) and thiobarbituric acid reactive substances value (TBArS) were used to evaluate the first-order and second-order lipid oxidation of pollen during storage, respectively. The higher the POV and TBArS values are, the more severe the oxidation of lipid is. In current work, effects of different package factors (illumination and oxygen) and storage temperatures (4, 20, and 30 °C) on the changes of yellowness value (b^* value), peroxide (peroxide value, POV) and thiobarbituric acid reactive substances (TBArS) were investigated during pollen storage. The aims of the study were: 1) to explore the impact of temperatures on color and lipid oxidation at vacuum and without illumination package; 2) to explore the impact of illumination on color and lipid oxidation at 4 °C with vacuum package; 3) to explore the impact of oxygen on color and lipid oxidation at 4 °C without illumination package; 4) to establish the kinetics model of b^* value, POV and TBArS based on zero-order and first-order models during 30 d storage period. Results showed that, a higher b^* value of pollen was obtained under storage temperature of 20 and 30 °C compared with 4 °C ($P < 0.05$); no significant change ($P > 0.05$) was found for the POV value of pollen during storage at 4 °C for 30 days, while significant increasing ($P < 0.05$) were observed for storage at temperature of 20 and 30 °C, respectively. In addition, the effect of light on POV of pollen during storage was not significant. But, the illumination could enhance the acceleration of TBArS value, which increased 7.42 mg/kg after 30 days storage. Zero-order model could well predict the TBArS changes kinetics of pollen during storage, while the first-order model could well describe b^* value and POV value variation. The results could provide a theoretical support for selecting of storage strategies and conditions, which are benefits for reducing the quality degradation and prolong the shelf-life of pollen.

Keywords: storage; degradation; kinetics; pollen; color parameters; peroxide value; thiobarbituric acid